

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5883022号

(P5883022)

(45) 発行日 平成28年3月9日 (2016.3.9)

(24) 登録日 平成28年2月12日 (2016.2.12)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 3 C 14/34 (2006.01)	C 2 3 C 14/34 A
H O 1 L 51/48 (2006.01)	C 2 3 C 14/34 U
	H O 1 L 31/04 1 8 4

請求項の数 7 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2013-541991 (P2013-541991)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成23年10月13日 (2011.10.13)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2014-503687 (P2014-503687A)		エルシー
(43) 公表日	平成26年2月13日 (2014.2.13)		アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/056058		, ミッドランド, ダウ センター 2 0 4
(87) 国際公開番号	W02012/074609		O
(87) 国際公開日	平成24年6月7日 (2012.6.7)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成26年10月14日 (2014.10.14)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	61/418, 051	(74) 代理人	100077517
(32) 優先日	平成22年11月30日 (2010.11.30)		弁理士 石田 敬
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100102990
			弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅及びインジウムを含む合金スパッターターゲットの修復

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銅とインジウムを含むスパッターターゲットであって、少なくとも1つの材料消費領域を有する表面を有するスパッターターゲットを用意し、

前記表面の、少なくとも、前記少なくとも1つの材料消費領域上に、銅とインジウムを含む第1の相を有する粉末を供給し、

前記表面に前記粉末を冷間静水圧プレスして、修復されたターゲットを形成すること、を含む方法。

【請求項 2】

前記スパッターターゲットが、銅とインジウムの両方を有する少なくとも1つの相を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記粉末中の第1の相が、少なくとも銅とインジウムとガリウムを含み、ガリウムとインジウムの和と銅の原子数比が0.5 : 1 ~ 2 : 1である、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

前記第1の相が前記粉末の少なくとも10質量%を構成する、請求項1~3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

プレス中の温度が500 未満である、請求項1~4のいずれか一項に記載の方法。

10

20

【請求項 6】

修復されたターゲットからのスパッタリングにより膜を形成することをさらに含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

ターゲット表面 19.6 cm^2 当り最初の 1.8 キロワット時のターゲットの使用を含む少なくとも 8 つの膜について、サンプルから堆積した膜におけるインジウムと銅の原子数比の標準偏差が 0.2 未満である、請求項 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スパッタターゲットを修復すること、及びカルコゲナイド系光電活性スパッタ薄膜を製造する際にかかるターゲットの使用に関する。

【背景技術】

【0002】

n 型カルコゲナイド材料及び / 又は p 型カルコゲナイド材料は両方とも光起電力機能（本明細書において光吸収機能とも呼ぶ）を有する。これらの材料は、光電変換装置に組み込まれた場合、入射光を吸収して電気出力を生成する。そのため、これらのカルコゲナイド系光吸収材料は、光起電力装置を機能させる際に光起電性吸収体領域として使用される。例示的な p 型カルコゲナイド材料としては、多くの場合、銅（Cu）、インジウム（In）、ガリウム（Ga）及び / 又はアルミニウムのうちの少なくとも 1 種又は 2 種以上の硫化物、セレン化物及び / 又はテルル化物が挙げられる。特定のカルコゲナイド組成物は、例えば CIS、CIS₂、CIGS、CIGST、CIGSAT 及び / 又は CIGSS 組成物などの頭字語によって表記することができるが、用語「CIGS」は、以下、特に明示しない限り、全てのカルコゲナイド組成物及び / 又はそれらの全ての前駆体を指すものとする。

【0003】

なお、これらのカルコゲナイド膜は、上記成分のうちの 1 又は 2 種以上を適切な基板上にスパッタリングし、潜在的に次にカルコゲナイド化することにより作製できることが知られている。例えば Britting et al., "Development of Novel Target Materials for Cu (In, Ga)Se-Based Solar Cells", Plasma Process. Polym. 2009. 6 には、鑄造による銅とインジウムとガリウムの三元系相を有するスパッタターゲットの形成について教示されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

スパッタターゲットが使用される場合、他の領域よりも速くスパッタされる領域が存在し、「レーストラック」溝として一般的に知られているものを生じる。平面的な幾何学的形状のターゲットはこの挙動をはっきりと示し、ターゲットの寿命の始まりから終わりまでのスパッタ堆積中に実際に除去されるのは材料のたった約 20 ~ 50 % である。寿命の終わりは、レーストラック水の最深部がターゲットの全厚を突き抜けてターゲットボンディング又はバックングプレートまで達したときとして定義される。この百分率は、特定のマグネトロンスタイルとターゲット構造によって決定される。回転可能な幾何学的形状のターゲットは、露出したターゲット材料のほとんどからなる「レーストラック」を示し、レーストラック溝はターゲットの両端付近でさらに著しく、また、平面的なターゲットの場合よりも少ないものの多量の合金が後に残ることがあり、ターゲット材料の約 70 ~ 90 % がスパッタプロセス中に除去される。

【課題を解決するための手段】

【0005】

出願人は、銅、インジウム、及び好ましくはガリウムも含むターゲットが摩耗した場合に、修復されたターゲットを形成するために、銅とインジウムの第 1 の相を含む粉末を、

10

20

30

40

50

その摩耗したターゲットとともに、冷間プレス、好ましくは冷間静水圧プレスすることにより効果的に修復できることを見出した。得られた修復されたターゲットは、その後、堆積した膜におけるインジウムと銅の比の低い標準偏差により示される高品質の膜を形成するために使用できる。出願人は、さらに、米国特許出願公開第2009/0277777号の教示に反して、もし粉末が元素状の銅と元素状のインジウムだけ又は銅とガリウムの合金と元素状のインジウムを含む場合には、得られた修復されたターゲットは、上記のように、ターゲットの試験中全体を通して高品質のCIGS前駆体材料を生じないことを見出した。むしろ、出願人は、粉末が、XRDにより検出されるような、銅とインジウムを含む相を含むことが重要であることを見出した。さらに、ターゲットを修復するために使用される条件は、この銅とインジウムの相の損失をもたらさないことが重要である。いくつかの実施形態によれば、好ましく、相はガリウム又はアルミニウムも含む。さらなる相又は元素が粉末中に含まれてもよい。かかるさらなる相は、元素状のインジウム、ガリウム、銅 - ガリウム、二元セレン化物、ナトリウム化合物、酸素又はナトリウム汚染物などを含んでもよい。

10

【0006】

従って、第1の実施形態において、本発明は、

銅とインジウムを含むスパッタターゲットであって、材料消費領域を有する表面を有するスパッタターゲットを用意し、

上記表面上に銅とインジウムを含む第1の相を有する粉末を供給し、

上記表面上に上記粉末をプレスして、銅とインジウムを含む上記第1の相を損失せずに、修復されたターゲットを形成すること、を含む方法である。

20

【発明を実施するための形態】

【0007】

使用済みターゲットの用意

最初のターゲットは、銅とインジウムを有する任意のターゲット、好ましくは第1の相中に銅とインジウムを含む任意のターゲットであることができる。ターゲットは、好ましくはガリウム又はアルミニウム、最も好ましくはガリウムも含む。ターゲットは、インジウム、ガリウム、銅 - ガリウム、金属セレン化物、金属硫化物、セレン、硫黄、ナトリウム、ナトリウム化合物、酸素などを含むさらなる相を含んでもよい。好ましくは、銅とインジウムの1又は2つ以上の相は、ターゲットの少なくとも3質量%、より好ましくは少なくとも5質量%、さらに好ましくは少なくとも10質量%、より好ましくは少なくとも25質量%、よりいっそう好ましくは少なくとも50質量%、最も好ましくは少なくとも75質量%である。かかるターゲットは、一般的に、GfE Metalle und Materialien GmbH及びHeraeus Materials Technology LLCから入手可能である。

30

【0008】

ターゲットは、標準的な平面的な幾何学的形状又は環状の幾何学的形状のターゲットであることができる。ターゲットはスパッタリングに使用されると、それに形成された1つ以上の溝を有することになる。

【0009】

第1の相における(インジウムとガリウムの和):銅の原子数比は、好ましくは少なくとも0.5:1、より好ましくは少なくとも1:1、最も好ましくは少なくとも1.2:1である。第1の相における(インジウムとガリウムの和):銅の原子数比は、好ましくは4以下:1、より好ましくは2.5以下:1、より好ましくは1.8以下:1である。

40

【0010】

除去された材料による溝又は他の区域が形成されて表面が不均一になるようにターゲットをスパッタリングに使用した。(例えば、大きな平坦なスパッタターゲットは一般的に矩形であり、除去された材料は、隅が丸い矩形リング形状であり、小さなスパッタターゲットは円盤状であることができ、除去された材料は環状型リング形状である。)好ましくは、使用されるターゲットは、元のターゲット材料の少なくとも10%が除去されたもの

50

である。

【0011】

粉末の用意

修復に使用される粉末がCuとInの両方を含む第1の相を含むことは、本発明の目的のために必要である。この相は、X線回折(XRD)により検出することができ、多くの様々な結晶構造、例えば立方晶、正方晶などをとることができる。この合金相にGaが含まれてもよく、In、Cu及び/又はGaを含む他の合金又は元素相が含まれてもよい。この粉末は、インジウム、ガリウム、銅-ガリウム、二元セレン化物、ナトリウム化合物、酸素、又はナトリウム不純物などを含むさらなる相を含んでもよい。好ましくは、銅とインジウムの1又は2つ以上の相は、当該粉末の少なくとも3質量%、より好ましくは少なくとも5質量%、さらに好ましくは少なくとも10質量%、より好ましくは少なくとも25質量%、よりいっそう好ましくは少なくとも50質量%、最も好ましくは少なくとも75質量%である。

10

【0012】

第1の相における(インジウムとガリウムの和):銅の原子数比は、好ましくは少なくとも0.5:1、より好ましくは少なくとも1:1、最も好ましくは少なくとも1.2:1である。第1の相における(インジウムとガリウムの和):銅の原子数比は、好ましくは4以下:1、より好ましくは2.5以下:1、より好ましくは1.8以下:1である。

【0013】

粉末粒子の大きさは、好ましくは約0.01ミクロンから、より好ましくは0.1ミクロンから、約100ミクロンまで、より好ましくは約20ミクロンまで、最も好ましくは約10ミクロンまでである。例えば、この例で使用した粉末の走査型電子顕微鏡法(SEM)とEDX分析(エネルギー分散型X線分析)により測定された1つのサンプルは、約0.1ミクロンから数ミクロンのサイズ範囲を示し、単一の粉末粒子内に複数の組成物が検出された。

20

【0014】

粉末は、例えば、真空誘導溶融による高純度真空アトマイゼーションにより製造することができる。

【0015】

修復方法

使用したターゲットの除去された部分(例えばレーストラック領域)に上記粉末を充填し、プレスの結果として密度が増加するように余分に粉末を使用した。静水圧プレス内での取り扱いのために加工片を固めるために、ターゲットを、好ましくは、最初に一軸プレスする。この圧力は、広範囲に及ぶことができ、好ましくは5001bs/平方インチ(psi)(3メガパスカル、MPa)から一軸プレスにより得ることが可能な最大値;好ましくは10001bs~50001bs(7~30MPa)、より好ましくは20001bs~40001bs(10~30MPa)であることができる。次に、加工片を取り出し、冷間静水圧プレスに装填する。ターゲットの表面が最初に用意されたものとよく一致するように、最終的な機械加工工程の廃棄物を減らすために、特別な最適化された工具を加工片に使用する。このプレス工程は、30,000psi(200MPa)からプレスが達成できる利用可能な最大値との間の圧力、より好ましくは34,000~36,000psi(230~250MPa)の圧力を使用する。好ましくは、修復時のプレスの温度範囲の上限は、500未満、より好ましくは300未満、さらに好ましくは250未満で、より好ましくは150未満、最も好ましくは130以下であるべきである。バックングプレートへのターゲットの元の結合が損傷せず、しかも、粉末中の銅とインジウムを含む第1の相が除去されないように、十分に低い温度であるべきである。

30

40

【0016】

使用されたスパッタターゲットは修復された後、必要に応じて、ターゲット上への汚染物のさらなる導入を制限するよう注意しながら、標準的なスパッタターゲット製造技術、例えば旋盤加工及び/又は研削によって、その表面が平坦化される。

50

【0017】

いくつかの実施形態によれば、使用したターゲットの除去された部分に粉末を適用する前に、付加的な層又は処理を使用することが便利であろう。付加的な層は、ボンドプロモーター又はインジケータ材料のうちの1又は2種以上を含むことができる。付加的な処理は、粗面化処理を含んでよい。例えば、ボンドプロモーター又はインジケータ材料を適用するために、かかる層（例えば純粋なIn）をターゲット表面上にスパッタリングすることにより、液体（例えば低融点Ga-In合金など）の適用により、又はターゲットバルクに使用した粉末と異なる組成を有する少量の粉末を適用することにより、薄膜を適用できる。付加的な層は、例えばインジウムの薄層又はインジウムとガリウムの合金の薄層などとして、ボンドプロモーター及び標識物質の両方として働くことができる。付加的な層の厚さは、好ましくは最終ターゲット厚さの10%未満である。

10

【0018】

インジケータ層は、元のターゲットの「新鮮な」表面に対するより高い質の修復を提供するために、ターゲットが修復された箇所の初期界面を貫くスパッタリングの検出をもたらすことが意図されている。好ましくは、インジケータは、検出可能であるが、得られる膜に著しく悪影響を及ぼさず、しかもスパッタチャンバ内の装置汚染を引き起こさないように選択される。本発明の方法は、インジケータ層を検出するために、例えば、プラズマ検出法、例えば発光分析（OES）又は吸光分光分析など、ガス検出法、例えば残留ガス分析、又は膜検出法、例えばインライン光学カメラ、蛍光X線分析（XRF）、ラマン散乱などの分析法を使用することを含んでもよい。インジケータとして特に有用な材料は、ターゲットのバルクよりもInリッチであり、OES又はXRFにより観察可能であり、高効率太陽電池を製造する粉末の層又はスパッタされたCIGである。

20

【0019】

プレス後、必要に応じて、機械的な表面平坦化の任意の最終工程があってもよい。

【0020】

いくつかの実施形態によれば、本発明は、さらに、以前に修復されたスパッタターゲットの後続の再修復を含んでもよい。修復されたターゲットが使用された場合、修復された材料をスパッタした後、ターゲットを再び修復することができる。上記のように、「新鮮」なレーストラック表面は、ターゲットへのさらなる粉末の結合のために有益であり得るため、上記の任意のインジケータは、元のレーストラック表面がスパッタされ、ターゲットが再修復される状態になったときを示すために使用されてもよい。再修復は繰り返し行うことができる。しかし、もしレーストラックの深さが各後続の再修復のために低くなければならない場合、修復は、そのバックングへの元のターゲットの結合を維持し、バックングプレートを破損させないようにする必要性によって制限される。

30

【0021】

修復されたターゲットの使用方法

上記のように、この方法に従って修復されたターゲットは、ターゲットからスパッタされた膜の組成が、ターゲットの有効寿命を通じて工業的に実行可能な堆積プロセスについての望ましい仕様を満たすほどに十分に安定であるという点で、望ましい性質を有する。この安定性は、ターゲットから堆積した膜における（インジウムとガリウムの和）：銅比の標準偏差を調べることにより示される。出願人は、銅とインジウムの両方を有する第1の相がこの安定性にとって重要であることを見出した。

40

【0022】

より具体的には、安定性は、修復と最初のコンディショニング後のターゲットを用いて調べることができる。一具体例として、直径5cmの円形ターゲットの場合、最初のコンディショニングは、50Wでプラズマを点火し、スパッタパワーを2時間当たり25Wで4時間かけて100Wまで増加させた。次に、ターゲットを、薄膜堆積プロセスのために使用された場合にかかるターゲットに対して通常おこなわれるように、100Wで8時間スパッタし、表面ツーリング残渣、跡及び汚染物を除去した。ターゲットはAr中で適切な圧力でスパッタすることができる。出願人は、4.5mTorrの圧力を使用したマ

50

グネトロンスパッタリングが維持される限り、広範な圧力を使用でき、試験は、全てのサンプルのスパッタリングに対して同じ条件を使用すべきである。このコンディショニングの方法は、スパッタ堆積分野で一般的に知られている計算法を使用して、直径5 cmのターゲットに対して、大きな平坦な又は回転可能なターゲットの有効出力密度を計算することにより大きな平坦な又は回転可能なターゲットにスケールアップすることができる。別の例として、出願人は、寸法75 cm x 15 cmの大きな矩形の平坦なターゲットに対して、500 W ~ 1 kW又はそれ以上の電力、3 mTorr ~ 10 mTorrの圧力を使用した。コンディショニング後、少なくとも8つの膜を堆積させ、測定した。これは、同じ堆積条件下で、ターゲット表面の19.6 cm² 当り1.8キロワット時のターゲットの使用を含む。直径5 cmのターゲットの場合、これは1.8キロワット時の成長に相当し、75 cm x 15 cmのターゲットの場合、これは103キロワット時の成長に相当する。

10

【0023】

堆積組成物の安定性は、堆積した膜における $[In + Ga] / [Cu]$ （これらと一緒に堆積した他の元素に関係なく）の原子比を分析することによって調べられる。この方法に従って修復されたターゲットは、その比について、好ましくは0.5未満、より好ましくは0.2未満、より好ましくは約0.1以下の標準偏差を示す。上記のように、この堆積組成物の安定性は、X線回折(XRD)によって検出される、同じ相内にCuとInを含む少なくとも1つの相が存在する場合にのみ生じる。この安定性は、CuとInの相を含まない化合物又は複数の $In + CuGa$ ターゲットの使用と明確な対照をなす。後者の場合、ターゲットからスパッタされた膜の組成に著しい変化があり、ターゲットの寿命の初期段階でかなり多くのInがスパッタされ、In堆積速度が急激に低下し、非常にCuリッチなスパッタ膜が生じる。

20

【0024】

いくつかの実施形態によれば、本発明は、カルコゲナイド吸収体層又はカルコゲナイド吸収体層の前駆体であることができる銅インジウム系膜を形成するために、修復されたターゲットからのスパッタリングをさらに含んでもよい。この工程は、公知の方法に従って行うことができる。上記前駆体及び/又は吸収体層は、好ましくは、導電性基材上に形成され、吸収体層上に、バッファ層、透明導電層を含む窓層、及び集電システムのうちの1又は2つ以上を含むさらなる層が形成される。

30

【実施例】

【0025】

以下の実施例では、これらの材料及びプロセスを使用した。
スパッタターゲット：(表1を参照)

直径2インチ(5.08 cm)、厚さ1/4インチ(0.635 cm)のスパッタターゲットは、市販のもの、及び「粉末」の説明で後述するように、予め合金化された粉末から自社で製造したものであった。市販のターゲットは次の原子組成を有することを必要とした： $[In + Ga] / Cu = 1.2$ ； $[Ga] / [In] = 0.25$ 、4ナイン純度。自社製ターゲットは、原子組成 $[In + Ga] / Cu = 1.2$ ； $[Ga] / [In] = 0.25$ 、4ナイン純度の予め合金化された粉末を使用してプレスした。自社製ターゲットは、まず、3インチ(7.62 cm)四方の試験片を3,000 psi(20 MPa)での圧力で一軸プレスすることにより作製し、得られた密度は約73%であった。この後に、試験片を36,000 psi(250 MPa)で冷間静水圧プレス処理し、その結果得られた密度はほぼ100%であった。この試験片から丸い2インチ(5.08 cm)のターゲットを機械加工し、市販のターゲットボンダーによりCuバックングプレートに結合し、ターゲットの作製に通常使用される方法を使用して機械加工して平滑にした。全てのターゲットが、同じタイプのCuバックングプレート及び結合を使用した。

40

【0026】

粉末

予め合金化された粉末は、原子組成 $[In + Ga] / Cu = 1.2$ ； $[Ga] / [In]$

50

〕＝０．２５、４ナイン純度を有するものであった。粉末は、０．０１ミクロンから約１０ミクロンのかなりの粒度分布を有し、ＳＥＭ ＥＤＳ測定により観察した場合に、幾つかの粒子は複数の層を含んでいた。

【００２７】

スパッタリング及び試験手順

上記のと通りの直径２インチ（５．０８ｃｍ）、厚さ１／４インチ（０．６３５ｃｍ）のスパッタターゲットを、実質的に以下の条件を使用して、スパッタシステムでスパッタした：１００Ｗ、パルスＤＣ使用可能スパッタリング、４．５ｍＴｏｒｒの圧力でＡｒガス、室温の基材。基材は、８００ｎｍ厚のモリブデン層によりコーティングされた２インチ（５．０８ｃｍ）四方のソーダ石灰ガラス片であり、ターゲットと基材の距離は１０ｃｍであった。ターゲットは、全て、スパッタパワーを５０Ｗから開始して４時間の間、徐々に増加させることにより最初にコンディショニングした。次に、ターゲットを１００Ｗで８時間スパッタし、表面のツーリング残渣又は跡を除去した。その後、ターゲットを、間隔を置いてスパッタし、各スパッタ後、基材を取り出して、新しい試験片を据え付け、使用した試験片を膜組成及び堆積速度についてＩＣＰ－ＯＥＳ（誘導結合プラズマ発光分析）により試験した。ＩＣＰ－ＯＥＳにより求められた（〔Ｉｎ〕＋〔Ｇａ〕）／〔Ｃｕ〕比の標準偏差を使用して組成安定性を計算し、試験した全てのターゲットについて表１に示した。ターゲットを、最低１．８キロワット時の使用で、その時間枠の間に堆積した少なくとも８つの膜で試験した。

【００２８】

【表１】

表１

ターゲット#	製造	XRD:検出相	(〔In〕+〔Ga〕)/〔Cu〕の標準偏差
CIG 1	自社製	Cu9Ga4 立方晶CIG In 正方晶CIG	0.09
CIG 2	市販品	In Cu9Ga4 立方晶CIG	0.09
CIG 3	CIG合金粉末により修復されたCIG2	Cu9Ga4 立方晶CIG In 正方晶CIG	0.04
CIG 4	混合されたCuGa粉末とIn元素粉末により修復されたCIG1	In Cu Cu9Ga4	0.77

【００２９】

実施例１

完全に使用したスパッタターゲットである表１に記載のＣＩＧ２を、上記のように、市販のＣＩＧ粉末を使用して修復した。この粉末は、使用したターゲットをゴム型に入れ、その上に粉末をかけ、型を密封することにより加えた。この集成体を、次に、３６，０００ｐｓｉ（２５０ＭＰａ）で冷間静水圧プレスして、粉末を圧縮し、ターゲットに結合させた。使用前の修復されたターゲットについてＸＲＤを行った。その結果はＣＩＧ３として表１に含まれている。修復されたターゲットは、立方晶ＣＩＧ ＸＲＤピークと正方晶ＣＩＧ ＸＲＤピークの両方を示した。

【００３０】

修復されたターゲット（「C I G 3」）をスパッタシステム内に据え付け、ターゲットをエージングするために最初に使用した条件と同じ条件でスパッタした：100W、4.5mTorrのAr、ソーダ石灰ガラス上にMo層を有する室温の基材。ターゲットのエージングによる膜組成の安定性を試験するためにいくつかの膜を堆積させた。I I I / I V比（ $[In + Ga] / [Cu]$ ）の標準偏差により求めた膜組成の安定性を表1に示す。試験したその他の非修復ターゲットも同様に表1に示す。修復されたターゲット膜は、組成変化について、CuとInの両方を含む少なくとも1つの相を含む新しいターゲットを同じ標準偏差を示した。修復されたターゲットは、大きなアーキングや他のタイプの損傷が観察されなかったという点で、元のターゲットと同様のスパッタ品質を示した。

【0031】

10

比較例2

完全に使用したスパッタターゲットである表1に記載のC I G 1を、後述するように、市販のIn + Cu Ga粉末により修復した。修復後のこのターゲットをC I G 4と呼ぶ。In（フォーナイン純度）とCu Ga（フォーナイン純度、Ga / Cu = 25原子%）の市販の粉末を得た。粉末を、最終的な混合粉末が $[In + Ga] / Cu = 1.2$ ； $[Ga] / [In] = 0.25$ の原子組成を有するような割合で混合した。使用したC I G 1にこの粉末を充填し、実施例1と同じ条件を使用してプレスした。修復されたターゲット材料についてXRDを行った。結果は表1に含まれている。修復されたターゲットは、CuとInを含有する明確な相を示すXRDピークを示さなかった。

実施例1と同様に、ターゲットを同じスパッタシステムに据え付け、コンディショニングし、試験した。合金粉末修復ターゲットと比べて、膜組成の安定性は、かなり低下し、寿命の初期に極度にInリッチをスパッタリングし、試験の終わり頃に非常にCuリッチな膜をスパッタリングした。

【0032】

20

実施例3

修復されたターゲット材料のサンプル（最初に、XRDにより示されるCuとInの両方を含む少なくとも1つの相を含むC I G合金粉末を使用して、36,000psi（250メガパスカル）で冷間プレスにより作製したものを）、熱間静水圧プレス（HIP）装置で使用される温度の下端を再現するために、真空オーブン中で650の温度でアニールした。このサンプルについてXRDを行った。加熱前、このサンプルは、XRD分析によって、In相とCu₉Ga₄相とともに、CuとInを含む相の存在をはっきり示した。加熱後、このサンプルは、In相とCu₉Ga₄相とCuGa₂相のみを示したがIn及びCuを含む相は示さなかった。

【0033】

30

実施例4

XRD分析によりCu及びInを含む相を示すC I G合金粉末の試験パック（test pucks）を様々な圧力を使用してプレスし、得られた密度は、予測された元素密度の百分率として測定した。結果を表2に示す。これらの結果から、プレス圧は好ましくは30,000psi（200MPa）以上、より好ましくは35,000psi（240MPa）以上であることが判る。我々は、粉末の理論密度は、粉末の乾式及び湿式の秤量とアルキメデスの原理を適用することによって確立されることを留意する。この方法によって、個々の元素の線形結合により推定される我々の理論密度を確認した。

【0034】

40

【表 1】

表 2

圧力 (PSI)	理論最大密度の百分率
0	30
3816	69
4000	73
5093	74
6366	76
6366	76
6366	76
6366	74
8913	82
12732	86
30000	99
30000	96
35000	94
35000	99
35000	100
35000	100
35000	99
35000	100
35000	99
35000	100

10

20

本発明に関連する発明の実施態様の一部を以下に示す。

〔態様 1〕

銅とインジウムを含むスパッタターゲットであって、少なくとも 1 つの材料消費領域を有する表面を有するスパッタターゲットを用意し、

30

前記表面の、少なくとも、前記少なくとも 1 つの材料消費領域上に、銅とインジウムを含む第 1 の相を有する粉末を供給し、

前記表面に前記粉末を冷間静水圧プレスして、修復されたターゲットを形成すること、を含む方法。

〔態様 2〕

前記スパッタターゲットが、銅とインジウムの両方を有する少なくとも 1 つの相を含む、上記態様 1 に記載の方法。

〔態様 3〕

前記スパッタターゲットが、さらに、ガリウム、アルミニウム、ナトリウム、セレン、硫黄及び酸素のうちの 1 又は 2 種以上を含む、上記態様 1 又は 2 に記載の方法。

40

〔態様 4〕

前記粉末中の第 1 の相が、少なくとも銅とインジウムとガリウムを含み、ガリウムとインジウムの和と銅の原子数比が 0.5 : 1 ~ 2 : 1 である、上記態様 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の方法。

〔態様 5〕

前記第 1 の相が前記粉末の少なくとも 3 質量 % を構成する、上記態様 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の方法。

〔態様 6〕

前記第 1 の相が前記粉末の少なくとも 10 質量 % を構成する、上記態様 5 に記載の方法

50

°

[態様 7]プレス中の温度が 5 0 0 未満である、上記態様 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の方法。[態様 8]前記温度が 1 5 0 未満である、上記態様 7 に記載の方法。[態様 9]前記粉末を適用する前に前記消費領域に対して表面処理を行うこと、又は前記粉末を適用する前に結合相又はインジケータ層を形成する材料を適用することのうちの少なくとも 1 つをさらに含む、上記態様 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の方法。[態様 1 0]修復されたターゲットからのスパッタリングにより膜を形成することをさらに含む、上記態様 1 ~ 9 のいずれか一つに記載の方法。[態様 1 1]ターゲット表面 1 9 . 6 c m ² 当り最初の 1 . 8 キロワット時のターゲットの使用を含む少なくとも 8 つの膜について、サンプルから堆積した膜におけるインジウムと銅の原子数比の標準偏差が 0 . 2 未満である、上記態様 1 0 に記載の方法。[態様 1 2]前記ターゲットが修復中に適用されたインジケータ層を含み、前記方法が、ターゲットがインジケータ層まで消耗したときを検出することを含む、上記態様 1 0 に記載の方法。[態様 1 3]インジケータ層を検出した後にターゲットの表面上に粉末を供給し、冷間静水圧プレスして再度修復する工程を繰り返すことを含む、上記態様 1 2 に記載の方法。[態様 1 4]材料消費領域を有する、感温性合金を含むスパッタターゲットを用意し、
所望の感温性合金を含む第 1 の相を有する粉末を表面上に供給し、
前記感温性合金を損傷するであろう温度よりも低い温度で、前記表面上に前記粉末をプレスして修復されたターゲットを形成すること、
を含む方法。[態様 1 5]上記態様 1 ~ 1 4 のいずれか一つに記載の方法により製造された修復されたターゲット

°

10

20

30

フロントページの続き

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100173107

弁理士 胡田 尚則

(72)発明者 ジェニファー イー・ガービ

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 6 4 2, ミッドランド, ノース スターゲオン ロード 3 3 2
0

(72)発明者 ロバート ティー・ニルソン

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 6 4 0, ミッドランド, ウィルダネス ドライブ 7 3 5

審査官 今井 淳一

(56)参考文献 特表2009-538984(JP, A)

特表2010-514921(JP, A)

特開2009-120863(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 3 C 1 4 / 3 4

H 0 1 L 5 1 / 4 8